

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-263038

(43)Date of publication of application : 07.10.1997

(51)Int.Cl.

B41M 5/00
B05D 5/04
B32B 27/00
D21H 19/24

(21)Application number : 08-073660

(71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD

(22)Date of filing : 28.03.1996

(72)Inventor : SEKIGUCHI HIDEKI
NOGUCHI TAKASHI

(54) INK JET RECORDING SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent defects such as a coat mottle and a fissure in an ink receiving layer from being generated by adding a specific amount of an ionizing radiation-curable compound with an ethylene double bond to an inorganic sol after coating, in a sheet consisting of a support and a coating liquid of the inorganic sol and the ionizing radiation-curable compound applied to the support.

SOLUTION: This ink jet recording sheet has an ink receiving layer formed by a step to apply a coating liquid consisting of an inorganic sol and an ionizing radiation-curable compound at least, to one of the faces of a support, a step to cure the ionizing radiation-curable compound by irradiating it with an ionizing radiation, and a step to dry the solvent of the coating liquid. In this case, the coating liquid contains 1-50 wt.% of an ionizing radiation-curable hydrophilic compound with at least two ethylenical double bonds present in a single molecule for the inorganic sol. Thus it is possible to prevent defects such as a coat mottle and a fissure in the ink receiving layer from being generated and improve the coat strength such as water resisting property or scratch resistance, and ink absorptive properties.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-263038

(43) 公開日 平成9年(1997)10月7日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/00			B 4 1 M 5/00	B
B 0 5 D 5/04			B 0 5 D 5/04	
B 3 2 B 27/00			B 3 2 B 27/00	F
D 2 1 H 19/24			D 2 1 H 1/34	J

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平8-73660

(22) 出願日 平成8年(1996)3月28日

(71) 出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72) 発明者 関口 英樹

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

(72) 発明者 野口 隆志

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録シート

(57) 【要約】

【目的】 インク受理層に塗工斑、亀裂などの欠陥がなく、耐水性、耐傷性などの膜強度およびインク吸収性に優れるインクジェット記録シートを提供すること。

【構成】 支持体の少なくとも片面に、①主に無機ゾルと電離放射線硬化性化合物からなる塗工液を塗工する工程、②電離放射線を照射して該電離放射線硬化性化合物を硬化する工程、③該塗工液の溶媒を乾燥する工程により形成したインク受理層を設けたインクジェット記録シートにおいて、該塗工液が、特定の電離放射線硬化性化合物を、無機ゾルに対して特定量含有したインクジェット記録シート。さらに、特定の界面活性剤、あるいは高沸点水溶性有機溶剤を含有したインクジェット記録シート。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体の少なくとも片面に、①主に無機ゾルと電離放射線硬化性化合物からなる塗工液を塗工する工程、②電離放射線を照射して該電離放射線硬化性化合物を硬化する工程、③該塗工液の溶媒を乾燥する工程により形成したインク受理層を設けたインクジェット記録シートにおいて、該塗工液が、1分子中に2個以上のエチレン性二重結合を有する親水性の電離放射線硬化性化合物を、無機ゾルに対して1～50重量%含有することを特徴とするインクジェット記録シート。

【請求項2】 支持体の少なくとも片面に、①主に無機ゾルと電離放射線硬化性化合物からなる塗工液を塗工する工程、②電離放射線を照射して該電離放射線硬化性化合物を硬化する工程、③該塗工液の溶媒を乾燥する工程により形成したインク受理層を設けたインクジェット記録シートにおいて、該塗工液が、1分子中に2個以上のエチレン性二重結合を有する親水性の電離放射線硬化性化合物、ならびにHLBが15以上のノニオン性界面活性剤を、無機ゾルに対してそれぞれ1～50重量%、1～10重量%含有することを特徴とするインクジェット記録シート。

【請求項3】 支持体の少なくとも片面に、①主に無機ゾルと電離放射線硬化性化合物からなる塗工液を塗工する工程、②電離放射線を照射して該電離放射線硬化性化合物を硬化する工程、③該塗工液の溶媒を乾燥する工程により形成したインク受理層を設けたインクジェット記録シートにおいて、該塗工液が、1分子中に2個以上のエチレン性二重結合を有する親水性の電離放射線硬化性化合物、ならびに沸点が120℃以上の水溶性有機溶剤を、無機ゾルに対してそれぞれ1～50重量%、10～300重量%含有することを特徴とするインクジェット記録シート。

【請求項4】 1分子中に2個以上のエチレン性二重結合を有する親水性の電離放射線硬化性化合物のアクリロイル当量が、150～260であることを特徴とする請求項1～3いずれか一項記載のインクジェット記録シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット記録シートに関するものであり、さらに詳しくは、インク受理層に塗工斑、亀裂などの欠陥がなく、耐水性、耐傷性などの膜強度およびインク吸収性に優れるインクジェット記録シートに関するものである。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式は、ディフレーション方式、キャビティ方式、サーモジェット方式、バブルジェット方式、サーマルインクジェット方式、スリットジェット方式およびスパークジェット方式などに代表される種々の作動原理によりインクの微小液滴を飛翔

させて紙などのインクジェット記録シートに付着させ、画像・文字などの記録を行なうものであるが、高速、低騒音、多色化が容易、記録パターンとの融通性が大きい、現像一定着が不要などの長所があり、漢字を含め各種図形およびカラー画像などの記録装置として種々の用途において急速に普及している。

【0003】さらに、イエロー、マゼンタ、シアンおよびブラックなどの色素を各々含有させた多色インクを用いるインクジェット方式により形成された画像は、製版方式による多色印刷やカラー写真方式による印画に比較して、遜色のない記録画像を得ることが可能であり、また作成部数が少なく済む用途においては銀塩写真による現像よりも安価であることからフルカラー画像記録分野にまで広く応用されつつある。

【0004】このようなインクジェット記録方式で使用されるインクジェット記録シートには、通常の印刷や筆記に使われる上質紙、コート紙などの一般紙以外にも、学会、会議などのプレゼンテーションに用いられるオーバーヘッドプロジェクター（OHP）あるいはバックライト用としての透明、半透明フィルムや、各種出版物、包装・装飾用紙として不透明フィルムやレジンコート紙などの様々な仕様が挙げられる。

【0005】特に支持体として透明、半透明あるいは不透明なフィルムやレジンコート紙を用いる場合には、支持体自身にはインク吸収性が全く無いことや、透明あるいは半透明フィルムでは透過材料用途にも使用されるため、上質紙やコート紙上に設けるインク受理層よりもインク吸収性や透明性が考慮されたインク受理層が必要となった。一般的な紙面上に設けるようなインク受理層としては、例えば、合成非晶質シリカまたはその塩、あるいはこれらの混合物（特開昭57-157786号公報）を主体とするようなものが種々提案されていてインク吸収性は非常に優れているものの、不透明性が高いために透過材料用途には適用できなかった。

【0006】このような実状に鑑み、合成非晶質シリカなどに比べてインク吸収性には劣るものの、透明性に優れたアルミニウム水和物（特開平1-97678号公報、同2-276670号公報、同3-215082号公報など）などの無機ゾルからなるインク受理層が提案された。

【0007】ここで、無機ゾルとしては、例えば、球状、数珠状、カチオン変性などのコロイダルシリカ、不定形、擬ペーマイト、γなどのアルミナ水和物、シリカ/アルミナハイブリッドゾル、ス멕タイト粘土など多岐に渡る素材が知られているが、特にそれ自体がカチオン性でインク色素の定着性に優れ、且つインク吸収性も有する擬ペーマイトゾルが好ましく、該素材に対して色々な提案がなされてきている。

【0008】しかしながら、これらの無機ゾルからなるインク受理層は十分なインク吸収性を得るために非常に

(3)

3

多くの塗工量を必要とする。無機ゾルの固形分濃度は高々数〜20重量%程度であり、また、バインダー樹脂として、適宜使用されるような水溶性樹脂（特開平4-309533号公報、同4-6786号公報、同4-320877号公報など）の固形分濃度が同程度に低いことは必要なWET塗工量をさらに増大させることにつながっている。

【0009】支持体上の塗工液を乾燥する方法としては、塗工された塗工液表面に熱風を吹きあてて溶媒を揮発させ乾燥する、いわゆる熱風乾燥が一般的であるが、高塗工量の場合には、熱風の風圧、支持体の巾方向におけるプロファイル、支持体表面の不均一な粗さ、支持体の斜走などによって塗工液が流動して塗工斑を発生させた。塗工斑の発生したインクジェット記録シートでは、インクの吸収性が不均一となるため印字斑が発生した。

【0010】さらに、例えば、特開平4-309533号公報、同4-6786号公報、同4-320877号公報などに記載されているようなポリビニルアルコールなどの水溶性樹脂を含むインク受理層塗工液を加熱して溶媒を乾燥させると、該水溶性樹脂の不均一なマイグレーションによりインク吸収性、インク吸収速度が低下し、印字斑を助長した。

【0011】また、上記のような無機ゾルでも、特にアルミナ水和物などは凝集力が強いので、インク受理層塗工液の乾燥工程において、凝集応力の解放により、クラック、チェックングといった亀裂が塗工層表面に発生した。インク受理層の亀裂はインク吸収性が不均一化することはもちろん、インク受理層の膜強度、耐水性が低下し、さらには粉落ちなどの問題が発生した。

【0012】上記の問題を解決する手段の一例として、バインダー樹脂の添加量が増加すると亀裂防止に有効であることから、アルミナ水和物などの無機質粉末、ポリビニルアルコールなどの有機質バインダーおよび溶剤を含むスラリーを基材に塗布し乾燥させた後、紫外線照射またはコロナ放電により過剰に添加した有機質バインダーの一部を除去して亀裂を未然に防止する方法が提案されている（特開平4-345883号公報）。

【0013】しかしながら、バインダーを過剰に添加することは、不均一なバインダーのマイグレーションを助長することになり、紫外線照射やコロナ放電によりバインダーの一部を除去することができても、インク吸収性の不均一化は全く改善されなかった。

【0014】また特開平6-218324号公報では、解膠剤で安定化した親液ゾルからなる塗工液を基材に塗工し、溶媒を除去して塗工層を形成する方法において、溶媒の除去の前に親液ゾルの解膠剤を除去することにより塗工液をゲル化させる方法が提案されている。

【0015】解膠剤を除去する具体的な方法として、解膠剤として酸が用いられている場合には、該塗工層の表面に爆発限界未満の濃度のアンモニアガスを均一に吹き

4

付ける方法、アルカリ性の場合では、塩酸、酢酸、硝酸などのガスを均一に吹き付ける方法、あるいは、当該塗工層の下層に解膠剤と反応しうる成分を含浸させておく方法などが提案されているが、しかしながら、危険性の高いガスを用いたり、複数の塗工層を形成する手段は、煩雑で生産性の低下を招く。

【0016】また、特開平7-76161号公報では、アルミナ水和物およびポリビニルアルコールを含有し、さらにホウ酸またはホウ酸塩を含有したアルミナゾル塗工液が提案されている。しかしながら、ホウ酸やホウ酸塩を用いてポリビニルアルコールを架橋したところで、高塗工量の場合には亀裂を十分に防ぐことができず、さらにはホウ酸やホウ酸塩とポリビニルアルコールの架橋物は水に再溶解してしまうために耐水性が劣っていた。

【0017】また、無機ゾルからなるインク受理層の欠点として、膜強度の低いことが挙げられる。該問題を解決するために、例えば、エポキシ、アミノ、チオール、イソシアネート、カルボン酸、スルホン基などの反応性基を含有した化合物でポリビニルアルコールなどのバインダーを架橋せしめる方法が挙げられるが満足な改良効果は見られなかった。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的はインク受理層に塗工斑、亀裂などの欠陥がなく、耐水性、耐傷性などの膜強度およびインク吸収性に優れたインクジェット記録シートを提供することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明者らはインクジェット記録シートにおける上記の問題について鋭意検討を重ねた結果、無機ゾルからなるインク受理層中に、エチレン性二重結合を有する電離放射線硬化性化合物を含有した塗工液を支持体上に塗工後、電離放射線を照射して、緻密な3次元架橋体を形成せしめてゲルを形成し、次いで溶媒を乾燥させれば、塗工斑、亀裂などの欠陥のない均一なインク受理層の塗設できることを見いだした。さらにこのようなインク受理層であれば、耐水性、耐傷性などの膜強度が著しく向上した。

【0020】さらに、特定のHLBを有するノニオン性界面活性剤か、あるいは特定の沸点を有する水溶性有機溶剤を特定量併用することにより、特に凝集力の強い板状、羽毛状のアルミナ水和物やカチオン性コロイダルシリカを用いたインク受理層を高塗工した場合でも亀裂の発生が良好に抑制されることを見いだした。

【0021】すなわち、本発明の第1のインクジェット記録シートは、支持体の少なくとも片面に、①主に無機ゾルと電離放射線硬化性化合物からなる塗工液を塗工する工程、②電離放射線を照射して該電離放射線硬化性化合物を硬化する工程、③該塗工液の溶媒を乾燥する工程により形成したインク受理層を設けたインクジェット記録シートにおいて、該塗工液が、1分子中に2個以上の

(4)

5

エチレン性二重結合を有する親水性の電離放射線硬化性化合物を、無機ゾルに対して1～50重量%含有することを特徴とするインクジェット記録シートである。

【0022】また、本発明の第2のインクジェット記録シートは、支持体の少なくとも片面に、①主に無機ゾルと電離放射線硬化性化合物からなる塗工液を塗工する工程、②電離放射線を照射して該電離放射線硬化性化合物を硬化する工程、③該塗工液の溶媒を乾燥する工程により形成したインク受理層を設けたインクジェット記録シートにおいて、該塗工液が、1分子中に2個以上のエチレン性二重結合を有する親水性の電離放射線硬化性化合物、ならびにHLBが15以上のノニオン性界面活性剤を、無機ゾルに対してそれぞれ1～50重量%、1～10重量%含有することを特徴とするインクジェット記録シートである。

【0023】さらに、本発明の第3のインクジェット記録シートは、支持体の少なくとも片面に、①主に無機ゾルと電離放射線硬化性化合物からなる塗工液を塗工する工程、②電離放射線を照射して該電離放射線硬化性化合物を硬化する工程、③該塗工液の溶媒を乾燥する工程により形成したインク受理層を設けたインクジェット記録シートにおいて、該塗工液が、1分子中に2個以上のエチレン性二重結合を有する親水性の電離放射線硬化性化合物、ならびに沸点が120℃以上の水溶性有機溶剤を、無機ゾルに対してそれぞれ1～50重量%、10～300重量%含有することを特徴とするインクジェット記録シートである。

【0024】本発明の第1～3のインクジェット記録シートにおいて、好ましくは1分子中に2個以上のエチレン性二重結合を有する親水性の電離放射線硬化性化合物のアクリロイル当量が、150～260であることを特徴とするインクジェット記録シートである。

【0025】

【発明の実施の形態】以下、本発明のインクジェット記録シートについて、詳細に説明する。本発明の第1～3のインクジェット記録シートにおける無機ゾルとは、例えば、特開平1-97678号公報、同2-275510号公報、同3-281383号公報、同3-285814号公報、同3-285815号公報、同4-92183号公報、同4-267180号公報、同4-275917号公報などに提案されている擬ベーマイトゾル、特開昭60-219083号公報、同61-19389号公報、同61-188183号公報、同63-178074号公報、特開平5-51470号公報などに記載されているようなコロイダルシリカ、特公平4-19037号公報、特開昭62-286787号公報に記載されているようなシリカ/アルミナハイブリッドゾル、その他にもヘクタイト、モンモリナイトなどのスメクタイト粘土（特開平7-81210号公報）、ジルコニアゾル、クロミアゾル、イットリアゾル、セリアゾル、酸化

6

鉄ゾル、ジルコンゾル、酸化アンチモンゾルなどを代表的なものとして挙げるができる。

【0026】本発明の第1～3のインクジェット記録シートには、市販の無機ゾルを好適に用いることができる。以下にその一例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0027】例えば、アルミナ水和物としては、カタロイドAS-1、カタロイドAS-2、カタロイドAS-3（以上、触媒化学工業製）アルミナゾル100、アルミナゾル200、アルミナゾル520（以上、日産化学工業製）、M-200（以上、水澤化学工業製）、アルミゾル10、アルミゾル20、アルミゾル132、アルミゾル132S、アルミゾルSH5、アルミゾルCSA55、アルミゾルSV102、アルミゾルSB52（以上、川研ファインケミカル製）、また、コロイダルシリカとしては、スノーテックス20、スノーテックス30、スノーテックス40、スノーテックスS、スノーテックスO、スノーテックスC、スノーテックスN、スノーテックス20L、スノーテックスUP、スノーテックスOL、スノーテックスAK、スノーテックスPST-1、スノーテックスK、スノーテックスXS、スノーテックスSS、スノーテックスXL、スノーテックスYL、スノーテックスZL、スノーテックスPST-1、スノーテックスPST-3、スノーテックスPST-5、MA-ST、IPA-ST、NBA-ST、IBA-ST、EG-ST、XBA-ST、ETC-ST、DMAC-ST（以上、日産化学工業製）、カタロイドS-20L、カタロイドS-20H、カタロイドS-30L、カタロイドS-30H、カタロイドSI-30、カタロイドSI-40、カタロイドSI-50、カタロイドSI-350、カタロイドSI-45P、カタロイドSI-80P、カタロイドSN、カタロイドSA、カタロイドSB、USB-1、USB-2、USB-3、OSCAL1132、OSCAL1232、OSCAL1332、OSCAL1432、OSCAL1532、OSCAL1622、OSCAL1722（以上、触媒化成工業製）、シリカ/アルミナハイブリッドゾルとしては、スノーテックスUP-AK1、スノーテックスUP-AK2、スノーテックスUP-AK3（以上、日産化学工業製）、酸化アンチモンゾルとしては、A-1530、A-1550、A-2550（以上、日産化学工業製）、チリウムシリケートとしては、チリウムシリケート35、チリウムシリケート45、チリウムシリケート75（以上、日産化学工業製）などを挙げるができる。

【0028】これらの無機ゾルの中でも特に、擬ベーマイトゾルを好適に用いることができ、直径が10～300オングストローム程度の細孔を有するような擬ベーマイトゾルが好ましい。

【0029】このような擬ベーマイトの生成法として

50

(5)

7

は、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (無水塩、6、10、16、18、28塩)、 AlCl_3 (6水塩)、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (9水塩)、 $\text{K}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (カリウムミョウバン) などのアルミニウム塩と NH_3 水、 Na_2CO_3 などのアルカリにより生成せしめるか、アルミン酸ナトリウムに塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸を反応せしめるか、アルミニウムアマルガムを加水分解するか、もしくはアルミニウムアルコキシドを加水分解せしめて得た無定形アルミナゲルをpH、生成温度などの条件を調整することにより熟成させて得る方法、バイヤー法により得られたアルミナ水和物を焼成する方法、バイヤー法により得られたジブサイトを瞬間焼成して得られる ρ -、 χ -アルミナを水中で加熱するか、または任意量の擬ベーマイトを用いて転化する方法などが知られている。

【0030】基本的には、無定形アルミナゲルをエージングして生成させる方法が一般的であるが、エージングにおけるpH、生成温度、解膠剤の種類などの条件を変更させることにより、多孔性構造、単体粒子の大きさ、および繊維状、羽毛状、柱状、板状、球状などの種々な形態を取る複雑なゾルである。このような擬ベーマイトは、透明性に優れ、且つインク吸収性も高いが、反面凝集力が特に強く、皮膜を作製する場合には亀裂が生じやすい。

【0031】本発明の第1～3のインクジェット記録シートでは、上記のような無機ゾル中に、1分子中に2個以上のエチレン性二重結合を有する親水性の電離放射線硬化性化合物を必須成分として含有せしめる。

【0032】ここでエチレン性二重結合としては、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、脂環エポキシ基などを挙げることができ、このような官能基を末端あるいは側鎖に有する不飽和ポリエステル、変性不飽和ポリエステル、アクリル系ポリマー、アクリル系オリゴマー、アクリル系モノマー、メタクリル系ポリマー、メタクリル系オリゴマー、メタクリル系モノマーやビニル型不飽和結合を有するポリマー、オリゴマーおよびモノマー、エポキシ化合物などを本発明における電離放射線硬化性化合物とすることができるが、特にアクリロイル基を有する化合物が電離放射線硬化性に優れているため好ましい。

【0033】また、上記のような構造からなる電離放射線硬化性化合物が親水性を有するためには、その分子中に、水酸基、カルボキシル基、2級アミン、3級アミン、4級アンモニウム塩基などの極性基、エチレンオキサイド、ジエチレンオキサイド、モルホリン、ピロリドンなどの親水性ユニットを含有していることが必要である。

【0034】ここで、電離放射線硬化性化合物が単官能である場合には、電離放射線硬化性化合物の架橋反応が速やかに進行せず、十分な3次元架橋が行われな

8

があり、上記したような無機ゾルの乾燥収縮を抑えることができなくなるばかりか、膜強度も不十分なものとなり耐水性、耐傷性などが改良されない場合がある。また、電離放射線硬化性化合物が親水性でない場合には、インク吸収性が著しく低下し、インク溢れやしみなどが発生するし、作業性や安全性を考慮すれば電離放射線硬化性化合物を水溶液の状態にして使用することが好ましい。

【0035】上記の条件を満たした電離放射線硬化性化合物は市販のものを好適に用いることができる。以下、上記の事項に該当する代表的な市販の電離放射線硬化性化合物を例示するが、もちろん本発明がこれに限定されるものではない。

【0036】例えば、カヤラッドPEG400DA、カヤラッドR-167、PET-30、サートマーSR-230、サートマーSR-268、サートマーSR-344、サートマーSR-444 (以上、日本化薬製、カヤラッドおよびサートマーシリーズ)、NKエステルA-200、NKエステルA-400、NKエステルA-600、NKエステルA-TMM-3、NKエステルA-TMM-3L (以上、新中村化学製、NKエステルシリーズ)、アロニックスM-240、アロニックスM-245、アロニックスM-205、アロニックスM-210 (以上、東亜合成製、アロニックスシリーズ)、3EG-A、4EG-A、9EG-A、BP-4EA、PE-3A (以上、共栄樹脂化学工業製、ライトアクリレートシリーズ)、PE-200、PE-300、PE-400、EP-22、BPE4、TMP-3、PET-3、C-1615、C-1615M (以上、第一工業製薬製、ニューフロンテアシリーズ)などを挙げることができる。

【0037】上記のような電離放射線硬化性化合物の中でも、アクリロイル当量が、150～260のものが特に好ましい。ここで、アクリロイル当量とは、電離放射線硬化性化合物1分子中に含まれるアクリロイル基数を該化合物の分子量で除した値であり、アクリロイル当量が150未満であると、該化合物自身が3次元架橋した場合に硬化収縮が大きくなり、インク受理層のクラックやチェックなどの亀裂を助長する場合があり好ましくない。また、260を越えるようになると、無機ゾルの乾燥収縮を抑制することが困難となりインク受理層に亀裂が発生するばかりか、十分な膜強度を得ることが難しい。

【0038】以下、上記の事項に該当する代表的な電離放射線硬化性樹脂を例示するが、もちろん本発明がこれに限定されるものではない。尚、()内はアクリロイル当量を示す。

【0039】例えば、カヤラッドR-128H (222)、カヤラッドPEG400DA (261)、カヤラッドR-167 (187) (以上、日本化薬(株)製カ

(6)

9

ヤラッドシリーズ)、NKエステルA-200(154)、NKエステルA-400(254)、NKエステル702A(222)、NKエステルA-SA(216)、NKエステルAMP-20G(236)、NKエステルA-TMM-3(206)(以上、新中村化学工業(株)製NKエステルシリーズ)、アロニックスM-245(261)(以上、東亜合成(株)製アロニックスシリーズ)などが挙げられる。

【0040】なお、本発明の第1～3のインクジェット記録シートにおいては、上記の電離放射線硬化性化合物の中でも特にエチレンオキサイドユニットを含有したものが好ましいようである。理由は定かではないが、無機ゾル微粒子との接着性およびインクとの親和性に優れているために有効に亀裂を抑制し、且つインク吸収性を向上させるようである。

【0041】本発明の第1～3のインクジェット記録シートにおいて、1分子中に2個以上のエチレン性二重結合を有する親水性の電離放射線硬化性化合物の硬化性を調整し、インク吸収性を安定化させる目的から、本発明の目的を阻害しない範囲で必要に応じて、単官能の親水性の電離放射線硬化性化合物を添加することもできる。単官能の親水性の電離放射線硬化性化合物としては市販のものを好適に用いることができ、例えば、N、N-ジメチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート塩化メチル4級塩、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド塩化メチル4級塩(以上、興人製)、カヤラッドR-128H、カヤラッドR-564(以上、日本化薬製、カヤラッドシリーズ)、NKエステルAMP-10G、NKエステルAMP-20G、NKエステルAMP-60G、NKエステルAMP-90G(以上、新中村化学工業製、NKエステルシリーズ)アロニックスM-101、アロニックスM-102、アロニックスM-114、アロニックスM-150、アロニックスM-154、アロニックスM-530、アロニックスM-5400、アロニックスM-5500、アロニックスM-5600、アロニックスM-5700(以上、東亜合成製、アロニックスシリーズ)などを挙げることができる。

【0042】本発明の第1～3のインクジェット記録シートにおける、無機ゾルと1分子中に2個以上のエチレン性二重結合を有する電離放射線硬化性化合物からなるインク受理層は、従来公知の無機ゾルを主体としたインク受理層に比べて、塗工斑および亀裂などの欠陥が著しく改良され、耐水性、耐傷性などの皮膜強度やインク吸収性に優れたものとなるが、さらに、本発明の第2のインクジェット記録シートでは、HLBが15以上のノニオン性界面活性剤を、また、本発明の第3のインクジェット記録シートでは、沸点が120℃以上の水溶性有機

10

溶剤をそれぞれ含有せしめることで、無機ゾルの中でも特に凝集力の強い板状、羽毛状の擬ベーマイトやカチオン性コロイダルシリカを用いた高塗工量のインク受理層であっても塗工斑や亀裂などの欠陥を改良することができるようになる。

【0043】ここで、HLBが15以上のノニオン性界面活性剤とは、例えば、長鎖または分岐アルキルフェノールのポリアルキレンオキサイドエーテル、長鎖アルキルアルコールのポリアルキレンオキサイドエーテル、脂肪酸エステル、アルキルアミン、アルキルアミド、アルキルチオエーテル、リン酸エステルなどに代表されるポリオキシエチレングリコール類の界面活性剤；脂肪酸アンヒドロソルビットエステル、脂肪酸アンヒドロソルビットエステルと酸化エチレンの縮合物、脂肪酸グリセリンエステル、ペンタエリスリットエステル、脂肪酸ショ糖エステル、グリコシド、グルコンアミド、脂肪酸アルキロールアミドに代表される多価アルコール類；プロパギルアルコール、ブチンジオール、アセチレンアルコール類などを挙げることができる。ここで、HLBが15未満ではインク受理層の塗工斑および亀裂を十分に改良することはできず、その添加効果が明瞭に現れないばかりか、乾燥工程時に界面活性剤がマイグレーションして印字斑を引き起こす場合があるため好ましくない。

【0044】上記の界面活性剤の含有量は、無機ゾルに対して1～10重量%、好ましくは5～8重量%である。ここで、含有量が1重量%未満であると塗工斑および亀裂を十分に改良することができず、また、10重量%を越えるとインク吸収性が低下するために好ましくない。

【0045】また、沸点が120℃以上の水溶性有機溶剤としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、メチルセルソルブ、グリセリンなどの多価アルコールおよびその誘導体；アセトニルアセトン、ジアセトンアルコールなどのケトン類；ギ酸アミルなどのエステル類；酪酸、モノクロル酢酸などの脂肪酸類；プロピレンジアミン、ジエチレントリアミンなどのアミン類；ホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミドなどの酸アミド類；ジメチルスルホキシドなどの硫黄化合物などを挙げることができる。ここで、沸点が120℃未満の水溶性有機溶剤では、その乾燥速度が早すぎるためインク受理層の塗工斑および亀裂を十分に改良することができない。

【0046】上記の水溶性の有機溶剤の含有量は、無機ゾルに対して10～300重量%、好ましくは30～200重量%である。ここで、含有量が10重量%未満であると塗工斑および亀裂を十分に改良することができず、また、300重量%を越えると該水溶性有機溶剤の乾燥に時間がかかるため生産効率が低下したり、残存した過剰な溶剤がインク滲みや場合によっては耐光性、耐水性などの保存性に悪影響を及ぼすことがあるため好ま

(7)

11

しくない。

【0047】本発明の第1～3のインクジェット記録シートでは、無機ゾルが元来有する透明性や光沢感を損ねない範囲で、インク受理層中に無機顔料を添加することもできる。ここで、無機顔料とはBETによる比表面積が $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、さらに好ましくは $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上、平均粒子径が $0.1\sim 20\mu\text{m}$ 程度のものであり、従来公知の白色顔料を1種以上を単独で、あるいは混合して用いることができ、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウムなどが挙げられる。

【0048】上記の無機顔料の中でも特に合成非晶質シリカを用いることが好ましく、印画濃度、インク吸収性、印字画像の鮮鋭性などに優れるインクジェット記録シートを得ることができる。このような合成非晶質シリカとは、例えば、特開昭57-157786号公報、同61-141584号公報、同61-230979号公報、同62-292476号公報などに記されているような、ケイ酸のゲル化により、 SiO_2 の三次元構造を形成させた、微多孔性、不定形微粒子であり、ハンター白色度9.0以上、細孔径 $10\sim 2000$ オングストローム程度を有する。

【0049】このような合成非晶質シリカは、市販のものを好適に用いることができ、例えば、ミズカシルP-526、ミズカシルP-801、ミズカシルNP-8、ミズカシルP-802、ミズカシルP-802Y、ミズカシルC-212、ミズカシルP-73、ミズカシルP-78A、ミズカシルP-78F、ミズカシルP-87、ミズカシルP-705、ミズカシルP-707、ミズカシルP-707D、ミズカシルP-709、ミズカシルC-402、ミズカシルC-484（以上水沢化学製）、トクシールU、トクシールUR、トクシールGU、トクシールAL-1、トクシールGU-N、トクシールN、トクシールNR、トクシールPR、ソーレックス、ファインシールE-50、ファインシールT-32、ファインシールX-37、ファインシールX-70、ファインシールRX-70ファインシールA、ファインシールB（以上、徳山ソーダ製）、カープレックスFPS-101、カープレックスCS-7、カープレックス80、カープレックスXR、カープレックス67

（以上、塩野義製薬製）、サイロイド63、サイロイド65、サイロイド66、サイロイド77、サイロイド74、サイロイド79、サイロイド404、サイロイド620、サイロイド800、サイロイド150、サイロイ

12

ド244、サイロイド266（以上、富士シリシア化学製）などが挙げられる。

【0050】さらに、本発明の第1～3のインクジェット記録シートにおけるインク受理層には、無機ゾル同士およびインク受理層と支持体の接着性を向上させたり、あるいは生産性を向上させる目的から、本発明の効果を損なわない範囲において従来公知のバインダー樹脂を併用することもできる。好適に併用することのできるバインダー樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、酢酸ビニル、酸化澱粉、エーテル化澱粉、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどのセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、大豆蛋白、シリル変性ポリビニルアルコールなど；無水マレイン酸樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体などの共役ジエン系共重合体ラテックス；アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルの重合体または共重合体、アクリル酸およびメタクリル酸の重合体または共重合体などのアクリル系重合体ラテックス；エチレン酢酸ビニル共重合体などのビニル系重合体ラテックス；あるいはこれらの各種重合体のカルボキシル基などの官能基含有単量体による官能基変性重合体ラテックス；メラミン樹脂、尿素樹脂などの熱硬化合成樹脂系などの水性接着剤；ポリメチルメタクリレート、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、ポリビニルブチラール、アルキッド樹脂などの合成樹脂系接着剤を一種以上、単独あるいは混合して用いることができる。この他、公知の天然、あるいは合成樹脂バインダーを単独あるいは混合して用いることは特に限定されない。

【0051】さらに、その他の添加剤として、カチオン系染料定着剤、顔料分散剤、増粘剤、流動性改良剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、着色顔料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防バイ剤、耐水化剤、湿潤紙力増強剤、乾燥紙力増強剤および酸化防止剤などを適宜添加することもできる。

【0052】ここでインク受理層中に添加する蛍光増白剤としては、特に制限はないが耐放射線性、耐候性などに優れるチオフェン骨格を有するものが特に好ましい。また、記録された画像の保存性を向上させる目的で紫外線吸収剤をインク受理層中に添加することが好ましく、このような紫外線吸収剤としては、例えば、フェニルサリチレート、p-tert-ブチルフェニルサリチレート、p-オクチルフェニルサリチレートなどのサリチル酸系紫外線吸収剤、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデキシルベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系紫外線吸収剤、2

(8)

13

— (2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル) ベンゾ
 トリアゾール、2- (2'-ヒドロキシ-5'-tert-
 ーブチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2- (2'-
 ヒドロキシ-3, 5'-ジ-tert-ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2- (2'-ヒドロキシ-
 3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル) -5-
 クロロベンゾトリアゾール、2- (2'-ヒドロキシ-
 3', 5'-ジ-tert-アミノフェニル) ベンゾ
 トリアゾール、2- (2'-ヒドロキシ-4'-オクト
 キシフェニル) ベンゾトリアゾール、2- (2'-ヒド
 ロキシ-3' - (3'', 4'', 5'', 6'' -テ
 トラヒドロフタルイミドメチル) -5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2, 2-メチレンビス [4-
 (1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) -6- (2H-
 ベンゾトリアゾール-2-イル) フェノール] などの
 ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、2-エチルヘキシ
 ル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート、
 エチル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレ
 ートなどのシアノアクリレート系紫外線吸収剤、およびこ
 れらの水溶性紫外線吸収剤、エマルジョン化紫外線吸収
 剤などが代表的なものとして挙げることができる。

【0053】本発明の第1～3のインクジェット記録シ
 ートにおける支持体としては、例えば、ポリエチレンテ
 レフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエ
 ステル、ポリカーボネート、ノルボルネン、ビニロン、
 ポリビニルアルコール、ナイロンなどの2軸延伸合成樹
 脂フィルムやこれら材料に顔料、発泡剤などを含有して
 透明度を低下させた半透明2軸延伸合成樹脂フィルム
 や、LBKP、NBKPなどの化学パルプ、GP、PG
 W、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGPなどの
 機械パルプ、DIPなどの古紙パルプ、などの木材パル
 プと従来公知の顔料を主成分として、バインダーおよび
 サイズ剤や定着剤、歩留まり向上剤、カチオン化剤、紙
 力増強剤などの各種添加剤を1種以上用いて混合し、長
 網抄紙機、円網抄紙機、ツインワイヤー抄紙機などの各
 種装置で製造された原紙、さらに原紙に、澱粉、ポリビ
 ニルアルコールなどでのサイズプレスやアンカーコート
 層を設けた原紙や、それらの上にコート層を設けたアート
 紙、コート紙、キャストコート紙などの塗工紙、およ
 びマシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダ
 ーなどのカレンダー装置を用いて平滑化処理を施したよ
 うな原紙、塗工紙の両面または片面に溶融押し出し法な
 どにて高密度、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、
 ポリエステルなどをコートしたレジコート紙、あるいは
 これら支持体の表面にコロナ放電処理、火災処理、プラ
 ズマ処理、アンカー層塗工処理などの易接着性を改良
 したようなものを好適に用いることができる。これら支
 持体の坪量としては、通常50～300g/m²程度のもの
 が用いられる。

【0054】本発明の第1～3のインクジェット記録シ

14

ートにおけるインク受理層の塗工量は、単位面積当たり
 へのインク打ち込み量と、インクジェット記録シート
 のカール特性、搬送性などの物性値を加味して決定され
 る。ここで、インクジェット記録装置の単位面積当たり
 へのインク打ち込み量は各機種間で異なるために一該に
 は言えないが、通常、単色で5～20g/m²程度、イエロ
 ー、マゼンタおよびシアン3重色では15～60g/m²
 程度である。

【0055】上記のようなインク量を十分に吸収するた
 めに必要なインク受理層の塗工量は、無機ゾルのインク
 吸収性やインク受理層の配合などにより異なるため一該
 には言えないが、10～40g/m²程度であり、通常30
 g/m²以上塗工されていれば良好な印字画像の得られる場
 合が多い。

【0056】したがって、凝集力の強い無機ゾルを主体
 とするインク受理層を30～40g/m²程度塗工した際
 でも、塗工斑や亀裂などの欠陥のないインクジェット記録
 シートが要望されていたが、このような高塗工量でも本
 発明によれば印字斑、亀裂などの欠陥を改良した高品質
 なインクジェット記録シートを得ることが可能となる。

【0057】一方、カール特性、搬送性などの物性面か
 ら言えば、インク受理層の塗工量は50g/m²以下が好ま
 しい。ここで、塗工量が50g/m²を越えると記録シート
 のカール性が悪化し搬送不良を引き起こす場合がある。

【0058】本発明の第1～3のインクジェット記録シ
 ートにおけるインク受理層は、ある一定の塗工量を数回
 に分けて塗設することもできる。従来公知の主に無機ゾ
 ルからなるインク受理層を複数回塗工して形成する場合
 には、単層塗工に比べてインク受理層の亀裂が助長され
 たが、本発明のインクジェット記録シートであれば複数
 回塗工を行ったところで、電離放射線効果性化合物によ
 り形成した3次元架橋構造の効果がなんら薄れることは
 ない。

【0059】また、支持体を挟んだインク受理層の反対
 面には、カール適性を付与するために、バックコート層
 を塗設することも可能である。

【0060】本発明の第1～3のインクジェット記録シ
 ートにおけるインク受理層を、支持体上に設ける方法と
 しては、水またはアルコールなどの親水性有機溶剤、あ
 るいはこれらの混合溶媒を用いて、例えば、従来公知の
 エアーナイフコーター、カーテンコーター、ダイコータ
 ー、ブレードコーター、ゲートルールコーター、バーコ
 ーター、ロッドコーター、ロールコーター、ビルブレード
 コーター、ショートデルブレードコーター、サイズ
 プレスなどの各種装置により支持体上に塗工することが
 できる。また、インク受理層の塗工後には、マシンカレ
 ンダー、TGカレンダー、スーパカレンダー、ソフトカ
 レンダーなどのカレンダー装置を用いて平滑化処理を行
 うことができる。

【0061】本発明の第1～3のインクジェット記録シ

15

ートは、①主に無機ゾルと電離放射線硬化性化合物からなる塗工液、すなわちインク受理層塗工液を塗工する工程、②電離放射線を照射して該電離放射線硬化性化合物を硬化する工程、③該塗工液の溶媒を乾燥する工程により形成したインク受理層を設けてなる。

【0062】ここで、インク受理層塗工液を支持体上に塗工した後、WETな状態で電離放射線を照射することにより、電離放射線硬化性化合物が3次元架橋してネットワークを形成する。次いで、熱風乾燥機や赤外線乾燥機などの乾燥装置を用いて溶媒を乾燥させるわけだが、既に架橋反応済みの該化合物はもちろんマイグレーションせず、さらに、無機ゾルの乾燥収縮にも耐え得るネットワークが形成されているためにクラック、チェックなどの亀裂が発生することはない。ゆえに、インク受理層塗工液を支持体上に塗工した後、溶媒を乾燥した状態で電離放射線を照射して電離放射線硬化性化合物を硬化する製造方法は本発明に当たらない。

【0063】本発明におけるインクジェット記録シートを製造する場合に用いる電離放射線としては、一般には、紫外線、 α 線、 β 線、 γ 線、X線および電子線などが挙げられるが、 α 線、 β 線、 γ 線およびX線は人体への危険性の問題が付随するため、比較的取り扱いが容易で工業的にもその利用が普及している紫外線および電子線が好ましい。

【0064】本発明において、電子線を利用する場合、照射電子線量は0.1～10Mrad程度の範囲が好ましく、より好ましくは1～5Mrad程度である。ここで、0.1Mrad未満では十分な照射効果が得られないため電離放射線硬化性化合物の硬化が不十分であり、10Mradを越えると、支持体が着色したり、折り曲げ性などの物性が低下するため好ましくない。電子線の照射方式としては、スキャニング方式、カーテンビーム方式などを用いることができ、電子線の加速電圧は、100～300KV程度が好ましい。なお、電子線照射に際しては雰囲気中の酸素濃度が高いと電離放射線硬化性化合物の硬化が妨げられるため、窒素、ヘリウム、二酸化炭素などの不活性ガスで置換を行い、酸素濃度を600ppm以下、より好ましくは400ppm以下に抑制した雰囲気下で照射するのが一般的である。

【0065】また、本発明において紫外線を用いる場合には、電離放射線硬化性化合物の硬化性を高めるために増感剤を用いることができる。その具体例としては、ジトリクロロアセトフェノン、トリクロロアセトフェノンなどのアセトフェノン類、ベンゾフェノン、ミヒラケトン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル、ベンジルジメチルケタール、テトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサントニン類、アゾ化合物などがあり、電離放射線硬化性化合物の重合反応タイプ、安定性および電離放射線装置との適合性などの観点から選ばれる。増感剤の添加量は電離放射線硬化性化合物に

(9)

16

対して通常1～5重量%程度である。また、増感剤にはハイドロキノンのような貯蔵安定剤が併用される場合もある。光源としては、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプおよびタングステンランプなどが挙げられる。

【0066】電離放射線により電離放射線硬化性化合物を硬化させたインク受理層は、さらにラジカル重合禁止剤で処理することにより、長期間保存した場合でもインク吸収性の低下を防ぐことができる。これは、おそらく電離放射線により硬化した電離放射線硬化性化合物中に閉じこめられた未反応のラジカル種がラジカル重合禁止剤により不活性化することで過剰な反応を抑制すること起因すると考えられる。

【0067】このようなラジカル重合禁止剤としては、ジクロロベンゾキノン類、トリニトロベンゼン類、ニトロソベンゼン類、ブチルカテコール類、ピクリン酸類、ニトロ安息香酸類、酸素および活性酸素、第2塩化銅、第2塩化鉄、ハロゲン化コバルト、ジフェニルピクリンヒドラジル、テトラエチルフェニレンジアミン、クロルアニル、ヨウ素などの一般に知られているラジカル重合禁止剤を用いることができる。これらのラジカル重合禁止剤は単独あるは2種以上を混合した溶液として用いることができ、例えば、従来公知のエアーナイフコーター、カーテンコーター、ブレードコーター、ゲートロールコーター、バーコーター、ロッドコーター、ロールコーター、ビルブレードコーター、ショートドエルブレードコーター、サイズプレス、噴霧器などの各種装置により処理することができる。

【0068】インクジェット記録シートにおいて、特定の電離放射線硬化性物質を用いたり電離放射線硬化技術を使用して製造を行うことは既に提案されている。例えば、特開平1-229685号公報には、耐水性の向上を目的として、また、特開平2-1360号公報および同2-67177号公報には、筆記性、耐水性、水性インクなどの定着乾燥性および耐溶剤性を向上させる目的で、各々特定の化合物を含む塗工層に電離放射線を照射して目的の記録シートを得る提案がなされている。

【0069】これらの従来提案されているインクジェット記録シートに対して、本発明の第1～3のインクジェット記録シートは、インク受理層塗工後、熱風乾燥をする前に電離放射線硬化性化合物を硬化せしめることにより、主に無機ゾルからなるインク受理層塗工液乾燥時の熱風の風圧、支持体の巾方向におけるプロファイル、支持体表面の不均一な粗さ、支持体の斜走などに起因して発生する塗工液の流動を抑制し、凝集応力の解放により発生する亀裂、およびバインダーの不均一なマイグレーションを防止することに主眼をおくものであって、上記のような従来公知の提案とは改良技術分野や実施形態を異にする。さらに、本発明のインクジェット記録シートでは元来硬度の高い無機ゾルを取り囲むようにして、電

(10)

17

離放射線硬化性化合物が3次元に高密度で架橋することによりインク受理層膜強度を向上させることを併せて目的としている。

【0070】本発明で云うインクとは、下記の色素、溶媒、その他の添加剤からなる記録液体であり、色素としては、発色性、鮮明性、安定性などが良好な、例えば、C. I. Direct Yellow 12, C. I. Direct Yellow 24, C. I. Direct Yellow 26, C. I. Direct Yellow 44, C. I. Direct Yellow 86, C. I. Direct Yellow 98, C. I. Direct Yellow 100, C. I. Direct Yellow 142, C. I. Direct red 1, C. I. Direct red 4, C. I. Direct red 17, C. I. Direct red 28, C. I. Direct red 83, C. I. Direct Orange 34, C. I. Direct Orange 39, C. I. Direct Orange 44, C. I. Direct Orange 46, C. I. Direct Orange 60, C. I. Direct Violet 47, C. I. Direct Violet 48, C. I. Direct Blue 6, C. I. Direct Blue 22, C. I. Direct Blue 25, C. I. Direct Blue 71, C. I. Direct Blue 86, C. I. Direct Blue 90, C. I. Direct Blue 106, C. I. Direct Blue 199, C. I. Direct Black 17, C. I. Direct Black 19, C. I. Direct Black 32, C. I. Direct Black 51, C. I. Direct Black 62, C. I. Direct Black 71, C. I. Direct Black 108, C. I. Direct Black 146, C. I. Direct Black 154などの直接染料、C. I. Acid Yellow 11, C. I. Acid Yellow 17, C. I. Acid Yellow 23, C. I. Acid Yellow 25, C. I. Acid Yellow 29, C. I. Acid Yellow 42, C. I. Acid Yellow 49, C. I. Acid Yellow 61, C. I. Acid Yellow 71, C. I. Acid red 1, C. I. Acid red 6, C. I. Acid red 8, C. I. Acid red 32, C. I. Acid red 37, C. I. Acid red 51, C. I. Acid red 52, C. I. Acid red 80, C. I. Acid red 85, C. I. Acid red 87, C. I. Acid red 92, C. I. Acid red 94, C. I. Acid red 115, C. I. Acid red 180, C. I. Acid red 256, C. I. Acid red 317, C. I. Acid red 315, C. I. Acid Orange 7, C. I. Acid Orange 19, C. I. Acid Violet 49, C. I. Acid Blue 9, C. I. Acid Blue 22, C. I. Acid Blue 40, C. I. Acid Blue 59, C. I. Acid Blue 93, C. I. Acid Blue 102, C. I. Acid Blue 104, C. I. Acid Blue 113, C. I. Acid Blue 117, C. I. Acid Blue 120, C. I. Acid Blue 167, C. I. Acid Blue 229, C. I. Acid Blue 234, C. I. Acid Blue 254, C. I. Acid Black 2, C. I. Acid Black 7, C. I. Acid Black 24, C. I. Acid Black 26, C. I. Acid Black 31, C. I. Acid Black 52, C. I. Acid Black 63, C. I. Acid Black 112, C. I. Acid Black 118などの酸性染料、その他にも塩基性染料、反応性染料或は食品用色素などの水溶性染料あるいは、カーボンブラックなどの顔料を用いることができる。

【0071】インクの溶媒としては、水および水溶性の各種有機溶剤、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコールなどの炭素数1~4のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド

18

類；アセトン、ジアセトンアルコールなどのケトンまたはケトンアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコールなどのアルキレン基が2~6個のアルキレングリコール類；グリセリン、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチル（またはエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルなどの多価アルコールの低級アルキルエーテル類などが挙げられる。

【0072】上記の水溶性有機溶剤の中でも、特にジエチレングリコールなどの多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテルなどの多価アルコールの低級アルキルエーテルが好ましい。

【0073】インク中に添加されるその他の添加剤としては、例えば、pH調節剤、金属封鎖剤、酸化防止剤、防カビ剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、湿潤剤、界面活性剤、および防錆剤などが挙げられる。

【0074】

【実施例】以下に、本発明の実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。また、実施例において示す「部」および「%」は、特に明示しない限り固形重量部および固形重量%を示す。

【0075】【評価方法】以下に挙げた実施例および比較例の各インクジェット記録シートは次の方法で評価を行った。

【0076】(1) 印字斑

各インクジェット記録シートに、インクジェットプリンター（EPSON製、MJ-700V2C）でブラックインクのベタ印字を行い、ベタ印字部の印字斑を目視評価した。

◎：全く斑は見られず良好である。

○：極微小な印字斑が部分的に見られる場合があったが、印字画像の品質に大きな影響を及ぼさなかった。

△：比較的大きな塗工斑が部分的に見られた。

×：塗工斑が全体に発生し、印字画像の品質が劣った。

【0077】(2) インク受理層の亀裂

各インクジェット記録シートのインク受理層表面を光学顕微鏡にて観察し、亀裂の有無を評価した。

◎：全く亀裂は見られず良好である。

○：極微小な亀裂が部分的に見られる場合があったが、印字画像の品質に大きな影響を及ぼさなかった。

△：微小な亀裂が全体的に見られる。

×：大きな亀裂が全体的に見られる。

【0078】(3) 耐水性

各インクジェット記録シートを、40℃の温水に5分間

(11)

19

浸漬した場合のインク受理層の膨潤もしくは溶解状態を目視評価した。

○：膨潤、溶解は全く見られない。

△：部分的に膨潤し、インク受理層が白濁している。

×：インク受理層が溶解してしまっている。

【0079】(4)耐傷性

各インクジェット記録シートに、インクジェットプリンター（EPSON製、MJ-700V2C）でブラックインクのベタ印字を行ったときの、プリンター搬送系に装着されている歯形金属ロールによる該シート表面の傷つき度を目視評価した。

○：全く傷が付かない。

△：歯形金属ロールがくい込んだことによる傷が極わずかに見られたが、画像品質への影響は少ない。

×：歯形金属ロールがくい込んだことによる傷が酷く、画質に大きな影響を与えた。

【0080】(5)インク吸収性

各インクジェット記録シートに、インクジェットプリンター（EPSON製、MJ-700V2C）でブラックインクのベタ印字を行い、ベタ印字部のインク吸収性を*20

(インク受理層塗工液)

アルミ水和物（触媒化成工業製、カイト[®]AS-3）

電離放射線硬化性化合物（新中村化学製、NKエステルA-TMM-3）

【0084】実施例2～5

電離放射線硬化性化合物の配合量を表1の通りにした以外は実施例1と同様にして作製し、実施例2～5のインクジェット記録シートを得た。

【0085】実施例6

無機ゾルを日産化学工業製、コロイダルシリカST-YLに変更した以外は実施例2と同様にして作製し、実施例6のインクジェット記録シートを得た。

【0086】実施例7

無機ゾルを日産化学工業製、アルミナA-100に、また、電離放射線硬化性化合物を東亜合成製、アロニックスM-240（アクリロイル当量142）に各々変更した以外は実施例2と同様にして作製し、実施例7のインクジェット記録シートを得た。

【0087】実施例8

電離放射線硬化性化合物を新中村化学製、NKエステルA-200（アクリロイル当量154）に変更した以外は実施例2と同様にして作製し、実施例8のインクジェット記録シートを得た。

【0088】実施例9

電離放射線硬化性化合物を日本化薬製、カヤラッドR-167（アクリロイル当量187）に変更した以外は実施例2と同様にして作製し、実施例9のインクジェット記録シートを得た。

【0089】実施例10

電離放射線硬化性化合物を新中村化学製、NKエステルA-400（アクリロイル当量254）に変更した以外は

20

* 目視評価した。

○：インク吸収性は良好で、ピージングは全く発生していなかった。

△：部分的なピージングが見られた。

×：インクの滲みが酷く、印字画像の品質が劣った。

【0081】以下、本発明の第1のインクジェット記録シートの実施例および比較例を示した。

【0082】実施例1

下記配合のインク受理層塗工液を、厚さ100μmのポリエチレンテレフタレートフィルム（デュボン製、クローナー4）上に乾燥塗工量が30g/m²となるようにロッドバーを用いて塗工した。次いで、ESI製電子線照射装置を用いて加速電圧200KV、照射量4Mradの照射条件で電子線を照射した。さらに、100℃で2分間熱風乾燥して溶媒を除去しインク受理層を形成せしめ実施例1のインクジェット記録シートを得た。なお、電離放射線硬化性化合物の()内はアクリロイル当量である。

【0083】

100部

1部

は実施例2と同様にして作製し、実施例10のインクジェット記録シートを得た。

【0090】実施例11

電離放射線硬化性化合物を新中村化学製、NKエステルA-600（アクリロイル当量354）に変更した以外は実施例2と同様にして作製し、実施例11のインクジェット記録シートを得た。

【0091】実施例12

インク受理層の塗工量を40g/m²とした以外は実施例2と同様にして作製し、実施例12のインクジェット記録シートを得た。

【0092】実施例13

インク受理層の塗工量を45g/m²とした以外は実施例2と同様にして作製し、実施例13のインクジェット記録シートを得た。

【0093】比較例1

電離放射線硬化性化合物を東亜合成製、アロニックスM-5500（アクリロイル当量216）に変更した以外は実施例2と同様にして作製し、比較例1のインクジェット記録シートを得た。

【0094】比較例2

電離放射線硬化性化合物を東亜合成性、アロニックスM-150（アクリロイル当量111）に変更した以外は実施例2と同様にして作製し、比較例2のインクジェット記録シートを得た。

【0095】比較例3

無機ゾルをイソプロピルアルコール溶液の日産化学工業

(12)

21

製、IPA-STに、また、電離放射線硬化性化合物を疎水性の日本化薬製、カヤラッドTPGDA（アクリロイル当量150）に各々変更した以外は実施例2と同様にして作製し、比較例3のインクジェット記録シートを得た。

【0096】比較例4

無機ゾルをメチルイソブチルケトン溶液の日産化学工業製、MIBK-STに、また、電離放射線硬化性化合物を疎水性の東亜合成製、アロニックスM-320（アクリロイル当量215）に各々変更した以外は実施例2と同様にして作製し、比較例4のインクジェット記録シートを得た。

【0097】比較例5

電離放射線硬化性化合物を疎水性のアロニックスM-325（アクリロイル当量179）に変更した以外は実施例2と同様にして作製し、比較例5のインクジェット記録シートを得た。

【0098】比較例6～8

電離放射線硬化性化合物の配合量を表1の通りにした以外は実施例1と同様にして作製し、比較例6～8のインクジェット記録シートを得た。

【0099】比較例9

電離放射線硬化性化合物の代わりに、無機ゾルのバインダー樹脂としてポリビニルアルコール（日信化学工業製、MA-26GP）に変更した以外は実施例2と同様にして作製し、比較例8のインクジェット記録シートを得た。

【0100】比較例10

電離放射線硬化性化合物の代わりに、無機ゾルのバインダー樹脂としてポリビニルアルコール（クラレ製、PVA-126H）に変更し、さらにホウ酸を5部添加した以外は実施例2と同様にして作製し、比較例10のインクジェット記録シートを得た。

【0101】比較例11

電離放射線硬化性化合物の代わりに、無機ゾルのバインダー樹脂としてポリビニルアルコール（クラレ製、PVA-126H）に変更し、さらにホウ砂を5部添加した以外は実施例2と同様にして作製し、比較例11のインクジェット記録シートを得た。

【0102】比較例12

インク受理層塗工液を塗工後、100℃で2分間熱風乾燥して溶媒を除去した後に電子線を照射してインク受理層を形成した以外は実施例2と同様にして作製し、比較例12のインクジェット記録シートを得た。

【0103】比較例13

インク受理層塗工液を塗工後、100℃で2分間熱風乾燥して溶媒を除去したのみで電子線を照射せずインク受理層を形成した以外は実施例2と同様にして作製し、比較例13のインクジェット記録シートを得た。

【0104】以上、本発明の第1のインクジェット記録

22

シートの実施例1～13および比較例1～13の評価結果をあわせて表2に示した。

【0105】

【表1】

実施例 および 比較例	電離放射線硬化性化合物			
	官能 基数	親/疎 水性	アクリロ イル当 量	含有量 部
実施例1	3	親水	75	1
実施例2	3	親水	75	10
実施例3	3	親水	75	25
実施例4	3	親水	75	40
実施例5	3	親水	75	50
実施例6	3	親水	75	10
実施例7	2	親水	142	10
実施例8	2	親水	154	10
実施例9	2	親水	187	10
実施例10	2	親水	254	10
実施例11	2	親水	354	10
実施例12	2	親水	75	10
実施例13	3	親水	75	10
比較例1	1	親水	215	10
比較例2	1	親水	111	10
比較例3	2	疎水	150	10
比較例4	3	疎水	215	10
比較例5	3	疎水	179	10
比較例6	3	親水	75	0.5
比較例7	3	親水	75	50
比較例8	3	親水	75	80
比較例9	-	-	-	-
比較例10	-	-	-	-
比較例11	-	-	-	-
比較例12	3	親水	75	10
比較例13	3	親水	75	10

【0106】

【表2】

実施例 および 比較例	印字斑	亀裂	耐水性	耐傷性	インク 吸収性
実施例1	○	○	○	△	○
実施例2	○	○	○	○	○
実施例3	○	○	○	○	○
実施例4	○	○	○	○	△
実施例5	○	○	○	○	○
実施例6	○	○	○	○	○
実施例7	○	○	○	○	○
実施例8	○	○	○	○	○
実施例9	○	○	○	○	○
実施例10	○	○	△	○	○
実施例11	○	○	○	○	○
実施例12	○	○	○	△	○
実施例13	○	○	○	△	○
比較例1	×	×	×	△	○
比較例2	×	△	×	△	○
比較例3	×	×	×	○	×
比較例4	×	×	○	○	×
比較例5	×	×	○	○	×
比較例6	△	△	△	△	△
比較例7	×	○	○	○	△
比較例8	△	○	○	○	×
比較例9	×	○	○	○	×
比較例10	×	△	×	×	△
比較例11	×	△	×	×	△
比較例12	×	×	○	△	○
比較例13	×	×	×	×	○

【0107】（評価）実施例1～13のごとく、本発明の第1のインクジェット記録シートは、インク受理層の印字斑および亀裂が改良され、耐水性、耐傷性およびイ

(13)

23

ンク吸収性の優れたものであった。ただし、乾燥時の凝集力が著しく大きい板状擬ベーマイトやカチオン性コロイダルシリカを用い、且つインク受理層の塗工量を増加させた場合には、極小さな印字斑や亀裂が部分的に確認できた。

【0108】しかしながら、比較例1および2では、電離放射線硬化性化合物が単官能であり十分な硬化が行えなかったため、印字斑や亀裂が発生し、耐水性、耐傷性も劣った。比較例3～5では、電離放射線硬化性化合物が疎水性であり、インク吸収性が劣った。比較例6では、電離放射線硬化性化合物の含有量が少なすぎたため、印字斑や亀裂が発生し、さらに耐水性和耐傷性が低下した。比較例7および8では、電離放射線硬化性化合物の含有量が多すぎたため、インク吸収性が劣った。比較例9～11では、従来公知の水溶性樹脂およびほう酸、ほう砂を用いて架橋した形態であるが、印字斑や亀裂は防ぐことができなかった。さらに、耐水性試験ではインク受理層が完全に溶解してしまい、耐傷性も悪かった。比較例12および13では、電離放射線を照射する前に乾燥を行ったか、あるいは電離放射線を照射せずに作製したため、いずれの評価項目も劣り、何等改良効果は認められなかった。

【0109】以下、本発明の第2のインクジェット記録シートの実施例および比較例を挙げる。

【0110】実施例14

HLBが17.8のノニオン性界面活性剤（ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル）を、無機ゾルに対して10重量%添加した以外は実施例13と同様にして作製し、実施例14のインクジェット記録シートを得た。

【0111】実施例15

HLBが15.0のノニオン性界面活性剤（ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル）を、無機ゾルに対して10重量%添加した以外は実施例14と同様にして作製し、実施例15のインクジェット記録シートを得た。

【0112】実施例16および17

界面活性剤の含有量を表3に変更した以外は実施例14と同様にして作製し、実施例16および17のインクジェット記録シートを得た。

【0113】実施例18～21

電離放射線硬化性化合物の含有量を表3の通りに変更した以外は実施例14と同様にして作製し、実施例18～21のインクジェット記録シートを得た。

【0114】実施例22

電離放射線硬化性化合物を新中村化学製、NKエステルA-200（アクリロイル当量154）に変更した以外は実施例14と同様にして作製し、実施例22のインクジェット記録シートを得た。

【0115】実施例23

24

電離放射線硬化性化合物を日本化薬製、カヤラッドR-167（アクリロイル当量187）に変更した以外は実施例14と同様にして作製し、実施例23のインクジェット記録シートを得た。

【0116】実施例24

電離放射線硬化性化合物を新中村化学製、NKエステルA-400（アクリロイル当量254）に変更した以外は実施例14と同様にして作製し、実施例24のインクジェット記録シートを得た。

10 【0117】実施例25

電離放射線硬化性化合物を新中村化学製、NKエステルA-600（アクリロイル当量354）に変更した以外は実施例14と同様にして作製し、実施例25のインクジェット記録シートを得た。

【0118】実施例26および27

界面活性剤を表3の通りに変更した以外は実施例14と同様にして作製し、実施例26および27のインクジェット記録シートを得た。

【0119】比較例14および15

20 界面活性剤を表3の通りに変更した以外は実施例14と同様にして作製し、比較例14および15のインクジェット記録シートを得た。

【0120】比較例16～18

界面活性剤の含有量を表3の通りに変更した以外は実施例14と同様にして作製し、比較例16～18のインクジェット記録シートを得た。

【0121】比較例19

30 電離放射線硬化性化合物を東亜合成製、アロニックスM-5500（アクリロイル当量216）に変更した以外は実施例14と同様にして作製し、比較例19のインクジェット記録シートを得た。

【0122】比較例20

電離放射線硬化性化合物を東亜合成製、アロニックスM-150（アクリロイル当量111）に変更した以外は実施例14と同様にして作製し、比較例20のインクジェット記録シートを得た。

【0123】比較例21

40 無機ゾルをイソプロピルアルコール溶液の日産化学工業製、IPA-STに、また、電離放射線硬化性化合物を疎水性の日本化薬製、カヤラッドTPGDA（アクリロイル当量150）に各々変更した以外は実施例14と同様にして作製し、比較例21のインクジェット記録シートを得た。

【0124】比較例22

50 無機ゾルをメチルイソブチルケトン溶液の日産化学工業製、MIBK-STに、また、電離放射線硬化性化合物を疎水性の東亜合成製、アロニックスM-320（アクリロイル当量215）に各々変更した以外は実施例14と同様にして作製し、比較例22のインクジェット記録シートを得た。

(14)

25

【0125】比較例23

電離放射線硬化性化合物を疎水性のアロニックスM-325（アクリロイル当量179）に変更した以外は実施例14と同様にして作製し、比較例23のインクジェット記録シートを得た。

【0126】比較例24～26

電離放射線硬化性化合物の配合量を表3の通りにした以外は実施例14と同様にして作製し、比較例24～26のインクジェット記録シートを得た。

*

26

*【0127】比較例27～28

界面活性剤を表3のカチオン、アニオン系界面活性剤に変更した以外は実施例14と同様にして作製し、比較例27～28のインクジェット記録シートを得た。

【0128】以上、本発明の第2のインクジェット記録シートの実施例14～27および比較例14～28の評価結果をあわせて表4に示した。

【0129】

【表3】

実施例 および 比較例	電離放射線硬化性化合物				界面活性剤		
	官能 基数	親/疎 水性	アクリロ イル 当量	含有量 部	HLB	添加 量部	種類
実施例14	3	親水	75	10	17.8	10	※ リオキシエチレンアルキルフェニルエーテル
実施例15	3	親水	75	10	15.0	10	※ リオキシエチレンアルキルフェニルエーテル
実施例16	3	親水	75	10	17.8	5	※ リオキシエチレンアルキルエーテル
実施例17	3	親水	75	10	17.8	7	※ リオキシエチレンアルキルエーテル
実施例18	3	親水	75	1	17.8	10	※ リオキシエチレンアルキルフェニルエーテル
実施例19	3	親水	75	25	17.8	10	※ リオキシエチレンアルキルフェニルエーテル
実施例20	2	親水	75	40	17.8	10	※ リオキシエチレンアルキルフェニルエーテル
実施例21	2	親水	75	50	17.8	10	※ リオキシエチレンアルキルフェニルエーテル
実施例22	2	親水	154	10	17.8	10	※ リオキシエチレンアルキルフェニルエーテル
実施例23	2	親水	187	10	17.8	10	※ リオキシエチレンアルキルフェニルエーテル
実施例24	2	親水	254	10	17.8	10	※ リオキシエチレンアルキルフェニルエーテル
実施例25	2	親水	354	10	17.8	10	※ リオキシエチレンアルキルフェニルエーテル
実施例26	3	親水	75	10	16.7	10	※ リオキシエチレンアルキルフェニルエーテル
実施例27	3	親水	75	10	15.5	10	※ リオキシエチレンアルキルフェニルエーテル
比較例14	3	親水	75	10	12.0	10	※ リオキシエチレンアルキルフェニルエーテル
比較例15	3	親水	75	10	9.0	10	※ リオキシエチレンアルキルフェニルエーテル
比較例16	3	親水	75	10	17.8	3	※ リオキシエチレンアルキルフェニルエーテル
比較例17	3	親水	75	10	17.8	15	※ リオキシエチレンアルキルフェニルエーテル
比較例18	3	親水	75	10	17.8	25	※ リオキシエチレンアルキルフェニルエーテル
比較例19	1	親水	216	10	17.8	10	※ リオキシエチレンアルキルフェニルエーテル
比較例20	1	親水	111	10	17.8	10	※ リオキシエチレンアルキルフェニルエーテル
比較例21	2	疎水	150	10	17.8	10	※ リオキシエチレンアルキルフェニルエーテル
比較例22	3	疎水	215	10	17.8	10	※ リオキシエチレンアルキルフェニルエーテル
比較例23	3	疎水	179	10	17.8	10	※ リオキシエチレンアルキルフェニルエーテル
比較例24	3	親水	75	0.5	17.8	10	※ リオキシエチレンアルキルフェニルエーテル
比較例25	3	親水	75	60	17.8	10	※ リオキシエチレンアルキルフェニルエーテル
比較例26	3	親水	75	80	17.8	10	※ リオキシエチレンアルキルフェニルエーテル
比較例27	3	親水	75	10	-	10	ドデシルベンゼンスルホン酸Na
比較例28	3	親水	75	10	-	10	ドデシルトリメチルアンモニウムAC1

【0130】

【表4】

(15)

27

実施例 および 比較例	印字斑	亀裂	耐水性	耐傷性	インク 吸収性
実施例14	○	○	○	○	○
実施例15	○	○	○	○	○
実施例16	○	○	○	○	○
実施例17	○	○	○	○	○
実施例18	○	○	○	○	○
実施例19	○	○	○	○	○
実施例20	○	○	○	○	○
実施例21	○	○	○	○	○
実施例22	○	○	○	○	○
実施例23	○	○	○	○	○
実施例24	○	○	○	○	○
実施例25	○	○	△	○	○
実施例26	○	○	○	○	○
実施例27	○	○	○	○	○
比較例14	○	○	○	○	△
比較例15	△	○	○	○	△
比較例16	△	△	○	○	△
比較例17	△	○	△	○	△
比較例18	×	×	△	○	△
比較例19	×	×	×	△	△
比較例20	×	×	×	△	△
比較例21	×	△	○	○	×
比較例22	×	△	○	○	×
比較例23	×	△	○	○	×
比較例24	△	△	△	△	○
比較例25	△	△	○	○	△
比較例26	×	△	○	○	△
比較例27	×	△	△	○	△
比較例28	×	△	△	○	△

【0131】（評価）実施例14～27のごとく、インク受理層中にHLB15以上のノニオン性界面活性剤を添加した場合には、凝集力の著しく大きい板状の擬ベーマイトやカチオン性コロイダルシリカを用い、且つインク受理層の塗工量が増加しても亀裂は見られず、実施例13に比べてさらに良好なインクジェット記録シートが得られた。インクジェット記録方式において、今後高精度化が進めば、単位面積当たりのインク打ち込み量は増大して行く。このような背景から言えば、本発明の第1のインクジェット記録シートは、現行のインクジェット記録技術に最適なものであり、本発明の第2のインクジェット記録シートは、今後のインクジェット記録技術で求められるものとなる。

【0132】しかしながら、比較例14および15では、界面活性剤のHLBが低いため、印字斑およびインク吸収性が劣った。比較例16では、界面活性剤の含有量が少なすぎたため、亀裂の抑制効果は見られなかった。比較例17および18では、界面活性剤の含有量が多すぎたため、印字斑が見られ、インク吸収性に劣った。以上のように、適切な界面活性剤を適切な量含有することは印字斑や亀裂の改良に有効であるが、不適切な場合にはかえって悪い結果を招いた。比較例19および20では、電離放射線硬化性化合物が単官能であり十分な硬化が行えなかったため、印字斑や亀裂が発生し、耐水性、耐傷性も劣った。比較例21～23では、電離放射線硬化性化合物が疎水性であり、インク吸収性が劣った。比較例24では、電離放射線硬化性化合物の含有量が少なすぎたため、印字斑や亀裂が発生し、さらに耐水

28

性と耐傷性が低下した。比較例25および26では、電離放射線硬化性化合物の含有量が多すぎたため、インク吸収性が劣った。比較例27および28では、カチオンおよびアニオン性界面活性剤を用いたが、印字斑が悪化した。特にアニオン性界面活性剤では印字斑が酷かった。

【0133】以下、本発明の第3のインクジェット記録シートの実施例および比較例を挙げる。

【0134】実施例28

10 メチルセルロース（沸点124、4℃）を、無機ゾルに対して100重量%添加した以外は実施例13と同様にして作製し、実施例28のインクジェット記録シートを得た。

【0135】実施例29

水溶性有機溶剤をDMF（沸点149、6℃）に変更した以外は実施例28と同様にして作製し、実施例29のインクジェット記録シートを得た。

【0136】実施例30～33

20 水溶性有機溶剤をエチレングリコール（沸点197℃）に変更し、且つその含有量を表5とした以外は実施例28と同様にして作製し、実施例30～33のインクジェット記録シートを得た。

【0137】実施例34～37

電離放射線硬化性化合物の含有量を表5の通りに変更した以外は実施例31と同様にして作製し、実施例34～37のインクジェット記録シートを得た。

【0138】実施例38

30 電離放射線硬化性化合物を新中村化学製、NKエステルA-200（アクリロイル当量154）に変更した以外は実施例31と同様にして作製し、実施例38のインクジェット記録シートを得た。

【0139】実施例39

電離放射線硬化性化合物を日本化薬製、カヤラッドR-167（アクリロイル当量187）に変更した以外は実施例31と同様にして作製し、実施例39のインクジェット記録シートを得た。

【0140】実施例40

40 電離放射線硬化性化合物を新中村化学製、NKエステルA-400（アクリロイル当量254）に変更した以外は実施例31と同様にして作製し、実施例40のインクジェット記録シートを得た。

【0141】実施例41

電離放射線硬化性化合物を新中村化学製、NKエステルA-600（アクリロイル当量354）に変更した以外は実施例31と同様にして作製し、実施例41のインクジェット記録シートを得た。

【0142】比較例29

50 水溶性有機溶剤をエタノール（沸点78、2℃）に変更した以外は実施例28と同様にして作製し、比較例29のインクジェット記録シートを得た。

(16)

29

【0143】比較例30および31

水溶性有機溶剤の含有量を表5とした以外は実施例28と同様にして作製し、比較例30および31のインクジェット記録シートを得た。

【0144】比較例32

電離放射線硬化性化合物を東亜合成製、アロニックスM-5500（アクリロイル当量216）に変更した以外は実施例28と同様にして作製し、比較例32のインクジェット記録シートを得た。

【0145】比較例33

電離放射線硬化性化合物を東亜合成製、アロニックスM-150（アクリロイル当量111）に変更した以外は実施例28と同様にして作製し、比較例33のインクジェット記録シートを得た。

【0146】比較例34

無機ゾルをイソプロピルアルコール溶液の日産化学工業製、IPA-STに、また、電離放射線硬化性化合物を疎水性の日本化薬製、カヤラッドTPGDA（アクリロイル当量150）に各々変更した以外は実施例28と同様にして作製し、比較例34のインクジェット記録シートを得た。

30

* 【0147】比較例35

無機ゾルをメチルイソブチルケトン溶液の日産化学工業製、MIBK-STに、また、電離放射線硬化性化合物を疎水性の東亜合成製、アロニックスM-320（アクリロイル当量215）に各々変更した以外は実施例28と同様にして作製し、比較例35のインクジェット記録シートを得た。

【0148】比較例36

電離放射線硬化性化合物を疎水性のアロニックスM-325（アクリロイル当量179）に変更した以外は実施例28と同様にして作製し、比較例36のインクジェット記録シートを得た。

【0149】比較例37～39

電離放射線硬化性化合物の配合量を表5の通りにした以外は実施例28と同様にして作製し、比較例37～39のインクジェット記録シートを得た。

【0150】以上、本発明の第3のインクジェット記録シートの実施例28～41および比較例29～39の評価結果をあわせて表6に示した。

【0151】

* 【表5】

実施例 および 比較例	電離放射線硬化性化合物				有機溶剤		
	官能 基数	親/疎 水性	アクリロイル 当量	含有量 部	沸点 ℃	添加 量部	種類
実施例28	3	親水	75	10	124.4	100	エチレングリコール
実施例29	3	親水	75	10	149.6	100	DMP
実施例30	3	親水	75	10	197.0	10	エチレングリコール
実施例31	3	親水	75	10	197.0	100	エチレングリコール
実施例32	3	親水	75	10	197.0	200	エチレングリコール
実施例33	3	親水	75	10	197.0	300	エチレングリコール
実施例34	3	親水	75	1	197.0	100	エチレングリコール
実施例35	3	親水	75	25	197.0	100	エチレングリコール
実施例36	3	親水	75	40	197.0	100	エチレングリコール
実施例37	3	親水	75	50	197.0	100	エチレングリコール
実施例38	2	親水	154	10	197.0	100	エチレングリコール
実施例39	2	親水	187	10	197.0	100	エチレングリコール
実施例40	2	親水	254	10	197.0	100	エチレングリコール
実施例41	2	親水	354	10	197.0	100	エチレングリコール
比較例29	3	親水	75	10	78.2	100	エタノール
比較例30	3	親水	75	10	124.4	7	エチレングリコール
比較例31	3	親水	75	10	124.4	330	エチレングリコール
比較例32	1	親水	216	10	124.4	100	エチレングリコール
比較例33	1	親水	111	10	124.4	100	エチレングリコール
比較例34	2	疎水	150	10	124.4	100	エチレングリコール
比較例35	3	疎水	215	10	124.4	100	エチレングリコール
比較例36	3	疎水	179	10	124.4	100	エチレングリコール
比較例37	3	親水	75	0.5	124.4	100	エチレングリコール
比較例38	3	親水	75	60	124.4	100	エチレングリコール
比較例39	3	親水	75	80	124.4	100	エチレングリコール

【0152】

【表6】

(17)

31

実施例 および 比較例	印字斑	亀裂	耐水性	耐傷性	インク 吸収性
実施例28	○	○	○	○	○
実施例29	○	○	○	○	○
実施例30	○	○	○	○	○
実施例31	○	○	○	○	○
実施例32	○	○	○	○	○
実施例33	○	○	○	○	○
実施例34	○	○	○	○	○
実施例35	○	○	○	○	○
実施例36	○	○	○	○	○
実施例37	○	○	○	○	○
実施例38	○	○	○	○	○
実施例39	○	○	○	○	○
実施例40	○	○	○	○	○
実施例41	○	○	△	○	○
比較例29	△	○	○	○	△
比較例30	△	△	○	○	△
比較例31	△	○	○	○	△
比較例32	x	x	x	△	△
比較例33	x	x	x	△	△
比較例34	x	△	○	△	x
比較例35	x	△	○	○	x
比較例36	x	△	○	△	x
比較例37	△	△	△	△	○
比較例38	△	△	○	○	△
比較例39	x	△	○	○	△

【0153】（評価）実施例28～41のごとく、インク受理層中に沸点が120℃以上の水溶性有機溶剤を添加した場合には、凝集力の著しく大きい板状の擬ペーサイトやカチオン性コロイダルシリカを用い、且つインク受理層の塗工量が増加しても亀裂は見られず、実施例13に比べてさらに良好なインクジェット記録シートが得られた。本発明の第3のインクジェット記録シートであれば、本発明の第2のインクジェット記録シートと同様に、今後のインクジェット記録技術に即したものとなる。

32

【0154】しかしながら、比較例29では、水溶性有機溶剤の沸点が低いため、極小さな亀裂は改良されずに残り印字斑は悪化した。また、比較例30では、水溶性有機溶剤の含有量が少なすぎたために亀裂の抑制効果は不十分であった。比較例31では、水溶性有機溶剤の含有量が多すぎたために、乾燥しきれずに残存した過剰な溶剤が印字斑を引き起こし、インク吸収性を悪化させた。比較例32および33では、電離放射線硬化性化合物が単官能であり十分な硬化が行えなかったため、印字斑や亀裂が発生し、耐水性、耐傷性も劣った。比較例34～36では、電離放射線硬化性化合物が疎水性であり、インク吸収性が劣った。比較例37では、電離放射線硬化性化合物の含有量が少なすぎたため、印字斑や亀裂が発生し、さらに耐水性と耐傷性が低下した。比較例38および39では、電離放射線硬化性化合物の含有量が多すぎたため、インク吸収性が劣った。

【0155】

【発明の効果】本発明のインクジェット記録シートでは、無機ゾルと特定の電離放射線硬化性化合物からなる塗工液を塗工後、電離放射線を照射して該電離放射線硬化性化合物を硬化し、次いで塗工液の溶媒を乾燥させて形成したインク受理層であるため、バインダーのマイグレーションに起因する印字斑、無機ゾルの乾燥凝集による亀裂を改良し、耐傷性、インク吸収性に優れたものとなった。特に、凝集力の強い板状、羽毛状のアルミナ水和物やカチオン性コロイダルシリカを用いた高塗工量のインク受理層では、特定の界面活性剤あるいは高沸点水溶性有機溶剤の添加が有効であり、亀裂の発生を改良することができる。

30

